



TITLE:

<チュートリアル電気化学測定法>  
第4回 熔融塩・イオン液体の基礎  
と測定法 イオン液体系での電気化  
学測定--基礎と実験技術--

AUTHOR(S):

松本, 一彦; 萩原, 理加; 伊藤, 靖彦

---

CITATION:

松本, 一彦 ...[et al]. <チュートリアル電気化学測定法> 第4回 熔融塩・イオン液体の基礎  
と測定法 イオン液体系での電気化学測定--基礎と実験技術--. *Electrochemistry* 2016,  
84(8): 626-630

ISSUE DATE:

2016-08

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/232594>

RIGHT:

発行元の許可を得て登録しています.; This is not the published version.  
Please cite only the published version.; この論文は出版社版ではありません。  
引用の際には出版社版をご確認ご利用ください。

# チュートリアル電気化学測定法： 熔融塩・イオン液体の基礎と測定法

## 第 4 回：イオン液体系での電気化学測定～基礎と実験技術～

松本 一彦,<sup>1</sup> 萩原 理加,<sup>\*1</sup> 伊藤 靖彦<sup>2</sup> ( Kazuhiko Matsumoto,<sup>1</sup> Rika  
Hagiwara,<sup>\*1</sup> Yasuhiko Ito<sup>2</sup>)

<sup>1</sup> 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
(Graduate School of Energy Science, Kyoto University)

〒606-8501 京都市左京区吉田本町  
(Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan)

<sup>2</sup> アイ' エムセップ株式会社  
( I'MSEP Co., Ltd. )  
〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町 134 番地  
(134 Chudoji Minamimachi, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8813, Japan)

\*TEL: 075-753-5822, FAX: 075-753-5906, E-mail: hagiwara@energy.kyoto-u.ac.jp

## 1. はじめに

イオン性化合物は一般的に高い融点を持つと教科書では習うが、有機イオン種を用いる場合には、その化学構造によっては低い融点を示すものがあり、近年このような塩は“イオン液体”（常温溶融塩）と呼ばれている<sup>1)</sup>。カチオンとアニオンのみからなるイオン液体は、溶媒を含まず、分子性液体には見られない、イオン導電性、難燃性、難揮発性、広い液相温度域、広い電気化学窓などのユニークな性質を有するため、様々な分野での応用が検討されている<sup>2,3)</sup>。特に電気化学の分野では、イオン液体は安全性の高い電気化学デバイスへの応用が期待されている<sup>4)</sup>。

Figure 1 にイオン液体によく用いられるイオン種をまとめる。1,3-ジアルキルイミダゾリウム、*N,N*-ジアルキルピロリジニウム、テトラアルキルアンモニウムなどの有機カチオンがよく知られている。アニオン種としては、研究初期にはクロロアルミネート系が研究されてきた経緯があるが<sup>5,6)</sup>、1992年に $\text{BF}_4^-$ および $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ を用いた加水分解耐性の高い含フッ素イオン液体が報告され<sup>7,8)</sup>、これ以降 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$  (TFSA)、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$  (FSA) 等のアニオンを用いたイオン液体がよく用いられるようになった<sup>9,10)</sup>。有機イオン種の化学構造の多様性に加えて、カチオンとアニオンとの組み合わせも豊富であることから、目的に応じた柔軟なイオン設計が可能であり、この特長からイオン液体は“デザイナー溶媒”とも呼ばれている

本稿ではイオン液体系の電気化学測定について、その「基礎と実験技術」と題して、実験の際に知っておくべきイオン液体の特性と取扱いのポイントをま

とめる。なお、個々のイオン液体の略記法については様々なものが提案されているが、今のところ完全に統一はされていない。合成法も含めてイオン液体に関する様々な研究データをまとめた書籍が販売されているので、詳細についてはそれらを参考にしていきたい<sup>11)</sup>。最近では高純度のイオン液体が試薬として市販されるようになり、安定したデータが得られやすくなってきている。

## 2. イオン液体の特性

化合物としてのイオン液体はそのものが電解液であり、電解質を有機溶媒に溶解した有機溶媒系電解液とまったく異なるといえるが、電気化学測定を行う上での取扱いは、有機溶媒系電解液と共通部分が多い。しかしながら、難燃性、難揮発性、広い液相温度範囲、高イオン密度などイオン液体が持つユニークな性質はイオン液体独自の取り扱いを必要とする場合がある。クロロアルミニート系イオン液体は加水分解しやすく、精製や取扱いが難しく用途は限られるが、アルミニウムの電析など一部の応用に関連して重要である。一方でフッ素を含むようなイオン液体の多くは加水分解に対して比較的安定であり、以下はこれらの含フッ素イオン液体について記述する。

イオン液体を非水系電解液として扱うには含水量に対して細心の注意が必要となる。水と相分離するイオン液体は一般的に疎水性イオン液体と呼ばれるが、このようなイオン液体でも実際のところ、水の溶解はたとえわずかであってもイオン液体の物性を大きく変えるため、無視できない場合がほとんどである。

(Figure 2 に示すのは、疎水性イオン液体である  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$  ( $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+$ :

*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA<sup>-</sup>: bis(fluorosulfonyl)amide)について、水を飽和させ、所定の温度で真空乾燥を行った際に得られる含水量である。この結果からわかるように、水が飽和した状態でこのイオン液体には約 1.8 wt%の水が含まれており（水分子の形でイオン液体に含まれていると考えられる）、高温で減圧乾燥することで含水量が低下する。また、親水性イオン液体（例えば [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][BF<sub>4</sub>], C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im<sup>+</sup>: 1-ethyl-3-methylimidazolium）にいったん水が混入すると、多くの場合含水量を 100 ppm まで真空乾燥で減らすことが困難であり、原料や合成中できるだけ水が混入しないように注意する必要がある。また、加水分解に弱いイオン液体の場合は（例えば PF<sub>6</sub>系イオン液体は 100℃以下でも加水分解する<sup>12)</sup>）は含水量の高い状態で温度を上げず、減圧乾燥しながら徐々に昇温していくのが望ましい。最終的には熱分解温度以下でロータリーポンプの最高到達真空度まで乾燥する。電池用電解液などに求められるレベルまで脱水するためにはさらにモレキュラシーブを用いた脱水を行う場合もあるが、蒸留できないため、モレキュラシーブ由来の不純物や固形成分は除去できず、イオン液体の用途によっては不適である場合もあるので注意が必要である。

従来イオン液体の合成には、アミンを四級化してハライド塩とし、これを目的のアニオンを含むアルカリ金属塩とイオン交換するなどの方法がよく用いられていた<sup>11)</sup>。上述のように現在は高品質なイオン液体が多く市販されているが、特殊なイオン液体を用いる場合などは研究室での合成が必要となる。蒸留による精製ができないため、合成に際しては出発物質を再結晶などにより十分に高純度化しておくことが望まれる。しかしながら、合成後の高純度化が必須であ

る場合も多く、それにはいくつかの方法がとられている。疎水性イオン液体に溶解した水溶性の不純物については、イオン液体そのものあるいはジクロロメタンのような疎水性有機溶媒に溶解したイオン液体をイオン交換水で洗浄することで除去することができる。イオン交換法で合成した疎水性イオン液体中の不純物は通常この方法で取り除かれる。この方法で取り除けない不純物や親水性イオン液体中の不純物は活性アルミナや活性炭をつめたカラムに有機溶媒に溶解させたイオン液体を通すことで精製できる場合もある。この場合は活性アルミナや活性炭から逆に不純物を取り込む可能性があるため、注意が必要である。

イオン液体は粘性率が高いため、多孔質材料を測定系に使用する場合は注意を要する。筆者らは電池用電解液としてイオン液体を使用する際、セパレータや電極に減圧下で含浸するのとしないので充放電特性が異なる場合があることを確認している。このため、ガラス容器に小分けしたイオン液体中にセパレータや電極を浸漬し、一晚真空下で保持した後に測定に使用している。電池試験の際、サイクル毎に容量が増加するような現象が観測された場合はこのような処理を試してみると解消される場合がある。なお、疎水性イオン液体を使用した器具は水では洗浄できないため、アルコールやアセトンを用いた洗浄を行う場合もある。

### 3. イオン液体の物理的性質と電気化学的安定性

代表的なイオン液体の物性値を Table 1 にまとめる。物性値の測定法は様々で

あるが、いずれの測定においても、正確な温度条件のもと、できるだけ少量で測定できる方法が求められる。誤差の少ない測定装置として、融点については示差走査熱量分析計、粘性率についてはコーンプレート式や電磁式粘性計、密度についてはピクノメータ法や振動式密度計などが一般的に用いられている。イオン伝導率はブロッキング電極を用いた交流インピーダンス法で測定する。筆者らは Figure 3 に示すようなステンレス（もしくは白金めっきステンレス）ディスク電極を持つセルを環境試験器内に設置して、温度を制御しながら測定を行っている（液量は 3mL 程度）。液量や測定セルの材質にも依存するが、温度が均一になるまで、ある程度の時間を要する。また、粘性率やイオン伝導率は含水量に敏感なので乾燥雰囲気での測定が必須である。含水量は通常 100 ppm 以下の測定が可能なカールフィッシャー滴定法を用いて測定される。含水量の少ない試料については測定誤差を小さくするため、装置の検出水分量について限界値を把握しておく必要がある。熱分解温度については熱重量測定によりある程度の目安を得ることはできるが（例えば 5% 重量減の温度など）、測定容器、雰囲気、不純物への依存性が高く、電解液としての使用に応じた試験が求められる。筆者らは熱分解温度の判断が難しい場合、長時間定温保持による重量減少を確認している。これは例えば 100°C 付近での安定性を知りたい場合、80°C から 110°C まで 5°C 刻みに所定時間、所定雰囲気下でイオン液体を保持し、熱重量測定を行うという方法である。また、ガラス製密閉容器にイオン液体を入れ、真空下で同様の処理をすることで、ある温度における重量変化とともに色の変化を観察することもでき、重量だけでは判断しにくい場合に便利である。

電解液としては①使用温度範囲が広い、②粘性率が低い、③イオン伝導率が高い、④電気化学窓が広い（耐電圧が大きい）などが好ましい性質といえる。このうち粘性率とイオン伝導率（正確にはモルイオン伝導率）はワルデン則によって関連付けられることが知られており<sup>13)</sup>、イオン液体設計の指針となる。Figure 4 に典型的なイオン液体に関するワルデンプロットの結果を示す。ワルデン則は式 (1) で表される粘性率( $\eta$ )とモルイオン伝導率( $\lambda$ )の相関関係であり、横軸を粘性率の逆数、縦軸をモルイオン伝導率として両対数プロットする。単位は横軸を  $\text{Poise}^{-1}$  (または  $10 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )、縦軸を  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  とすると、絶対値が近くなり、相関が見やすい。ワルデン則は理論的にはストークス・アインシュタイン式から説明されるが、粘性率が高くなるとイオンが拡散しにくくなり、モルイオン伝導率が低くなるという直感的にも理解しやすいものである。

$$\lambda \cdot \eta = \text{constant} \quad (1)$$

ここでイオン液体のモルイオン伝導率はイオン伝導率をモル濃度( $c = \rho / \text{FW}$ 、 $c$ : モル濃度、 $\rho$ : 密度、FW: 式量)で除することによって得られる値である。ワルデン則（もしくはフラクショナルワルデン則、 $\lambda \cdot \eta^\alpha = \text{constant}$ 、 $\alpha$  はデカップリング定数と呼ばれるイオン液体によって決まる定数）については様々な観点から議論がなされているので、詳細は文献を参考にしていきたい<sup>14-16)</sup>。

電気化学窓（電位窓）についてはグラッシーカーボンや白金電極を用いたサイクリックボルタンメトリによって比較することが多い。カチオン種、アニオン



ン種によって電気化学窓は異なるが、一般的にイミダゾリウムのような芳香族系カチオンはピロリジニウムのような脂肪族系カチオンの場合と比較して、電気化学的に不安定で電位窓が狭い場合が多い。ただし、添加物（例えばアルカリ金属塩）を加えることで大きく電気化学窓が変化するケースも報告されており、目的に応じて実際に使用するイオン液体中で、実際に使用する電極の挙動を把握することが重要である。

Figure 5(a)によく脱水したイオン液体[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]中に浸漬したグラッシーカーボンディスク電極のサイクリックボルタモグラムを示す。浸漬電位から卑な領域と貴な領域を別々にスキャンしている。この結果からグラッシーカーボン上での電位窓はカソード限界であるおよそ-3.5 V からアノード限界である 2.0 V (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc)までといえる。Figure 5(b)に含水量を変化させたイオン液体[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]に浸漬した白金ディスク電極のリニアスイープボルタモグラムを示す（含水量 18000 ppm のデータについては空気中で測定しており、酸素還元の影響がある）この測定でも浸漬電位からカソード方向とアノード方向へ別々に測定を行っている。この結果から、含水量に依存してイオン液体の電気化学挙動が大きく変わる様子がわかる。このようなイオン液体中における不純物の電気化学挙動は電極材料の種類にも依存し、例えば白金とグラッシーカーボンでは白金の方が感度良く水分の影響を観察することができる。電気化学窓測定のようにイオン液体の分解を伴う場合、測定を一度行うだけで作用極表面に分解生成物が付着し、次のスキャンで正確な測定ができなくなることが多い。このような場合、高温で真空乾燥したろ紙などをグローブボックスに入れてお

き、これで作用極の汚れをふき取るという方法もあるが、作用極を毎回交換する方が確実である。

#### 4. 電気化学測定用セルと電極

上述の通り、電気化学測定法としては有機溶媒系電解液とほぼ同様の取扱いが可能である。溶存化学種の電気化学挙動を調べる目的では、グラッシーカーボン、白金などが作用極として用いられる。一般的な三電極式測定が可能であるが、ここでも実験室レベルでは貴重な試料としてのイオン液体の液量をできるだけ少量にするための工夫がしばしばみられ、数 mL 程度の小型ビーカーセルやプラスチック製密閉セルを使用している研究グループが多い。水溶液系とは異なり、溶液抵抗が大きい場合が多いため、できるだけ面積の小さい作用極を用い、電極間距離を近くするなどの工夫がある。また電流値が大きな測定の場合は IR ドロップの補正が必須となるなど、有機電解液系と同様の注意が必要である。電池やキャパシタの試験ではコインセルやラミネートセルを用いた二電極式測定も行われる。上述した通り、セパレータや電極材料へのイオン液体の含浸に注意していただきたい。

イオン液体を用いた電気化学測定で比較的良好に用いられる参照極は  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  である。イオン液体に直接 Ag や Pt などの金属線を浸漬して疑似参照極とする報告を目にするが、その安定性には信頼がおけないことがあるため、避けたほうがよい。また異なるイオン液体間の電位を比較するには IUPAC の推奨法に従い、イオン液体に溶解したフェロセンの酸化還元電位、フェロセニウム/フェロ

セン ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) 基準などを用いる場合もある<sup>17, 18)</sup>。このような参照極に適する酸化還元対は、比較的大きく、対称性が高く、酸化還元前後で分子の形状がほとんど変化せず、安定である可溶性の一価のイオンと可溶性の中性分子で作るものであり、これらの条件を満たせば酸化還元電位に対する溶媒の影響を最小限にできるという考え方に基づく。

例えば上述の  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$  の電気化学窓測定の場合を例に挙げると、作用極をグラッシーカーボンディスク、対極をグラッシーカーボンロッド（作用極と比較して十分に面積の大きなものが好ましい）としている。参照極は多孔質ガラスで電解液と区切ったガラス管内に  $\text{Ag}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$  を  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  溶解した  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$  を入れ、これに  $\text{Ag}$  線を浸漬したものを  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  として測定している。これらの電極は市販品としても入手可能であるが、PFA 熱収縮チューブを利用して自作することも可能である。多孔質ガラスにイオン液体が浸透するのに時間がかかるため、事前に測定対称である  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$  イオン液体に 24 時間以上浸漬して用いる。

$\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  基準で得られた電位をフェロセン基準の電位に変換する手順は下記の通りである。まずフェロセンを当該イオン液体に加え、よく攪拌して溶解させる（少し時間がかかる）。次にサイクリックボルタンメトリによって、 $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  基準における  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  の式量酸化還元電位を求める（フェロセンの酸化還元挙動の測定については次回詳しく述べる）。最後に Figure 6 に示す通り、基準電位を  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  基準に変換する。多くのイオン液体中において  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  の式量酸化還元電位は  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  基準で  $-0.5 \text{ V}$  近傍であることが多い。

## 5. おわりに

以上、本稿ではイオン液体の基礎と実験技術について述べた。電解質としてイオン液体を用いる際には、目的に合ったイオン液体を選択し、目的に合った評価法を用いることが重要である。また含水量を含めて使用するイオン液体の不純物量を把握しておくことは重要であり、データを報告する際にはこれを記しておくことが望ましい。イオン液体ならではの特長を生かした電気化学測定を行うためにも、その特性を十分理解しておく必要があるであろう。次回は実際の電気化学測定に際し注意すべき点などを具体例とともにまとめる。

## 文献

- 1 J. P. Hallett and T. Welton, *Chem. Rev.*, **111**, 3508 (2011).
- 2 T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, and S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, **22**, 1196 (2010).
- 3 萩原理加, *表面技術*, **67**, 66 (2016).
- 4 H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.
- 5 J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- 6 A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, and J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2609 (1984).
- 7 J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
- 8 E. I. Cooper and E. J. M. Sullivan, *Proceedings of the 8th International Symposium on Molten Salts; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, Proceeding Vol. 92-16, pp 386-396, (1992).*
- 9 P. Bonhote, A. P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **37**, 166 (1998).
- 10 J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. Delong, and D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 299 (1994).
- 11 西川恵子、大内幸雄、伊藤敏幸、大野弘幸、渡邊正義編、イオン液体研究会監修, *イオン液体の科学 新世代液体への挑戦*, 2012.
- 12 R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, *Green Chem.*, **5**, 361 (2003).
- 13 W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6170 (2003).
- 14 C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, and H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1784

- (2010).
- 15 K. R. Harris, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 9572 (2010).
- 16 D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, and K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 4962 (2009).
- 17 K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions* Wiley-VCH, 2009.
- 18 G. Gritzner and J. Kuta, *Pure and Applied Chemistry*, **56**, 461 (1984).
- 19 J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997).
- 20 K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, and S. Inazawa, *J. Power Sources*, **265**, 36 (2014).
- 21 P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 22 A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, and J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
- 23 H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19593 (2006).
- 24 K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7648 (2015).
- 25 D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4164 (1999).
- 26 Z. B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, **11**, 752 (2005).

Table 1 低融点を有する有機塩の物理的性質<sup>a</sup>

Cation <sup>b</sup>	Anion	$T_m$ / °C	$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	$\eta$ / mPa s	$\sigma$ / mS cm <sup>-1</sup>	Ref.
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im <sup>+</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12	1.24	38	14	19)
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-10	1.38	43	9.2	8)
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im <sup>+</sup>	N(SO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-13	1.44	20	17	20)
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im <sup>+</sup>	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-3	1.52	34	8.8	21)
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im <sup>+</sup>	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7	1.26	18	23	22)
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im <sup>+</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	10	1.37	182	1.9	23)
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im <sup>+</sup>	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-4	1.43	52	3.9	21)
C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> pyrr <sup>+</sup>	N(SO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-8	1.34	41	8.0	24)
C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> pyrr <sup>+</sup>	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12	1.45	63	3.6	25)
DEME <sup>+</sup>	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	1.42	69	2.6	26)

<sup>a</sup> $T_m$ : melting point,  $\rho$ : density at 25 °C,  $\eta$ : viscosity at 25 °C, and  $\sigma$ : ionic conductivity at 25 °C. <sup>b</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im<sup>+</sup> = 1-ethyl-3-methylimidazolium, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im<sup>+</sup> = 1-butyl-3-methylimidazolium, C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr<sup>+</sup> = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium.

## Figure captions

**Figure 1** イオン液体を形成するカチオン種とアニオン種. (a) 1,3-dialkylimidazolium, (b) *N,N*-dialkylpyrrolidinium, (c) *N*-alkylpyridinium, (d) tetraalkylammonium, (e) tetraalkylphosphonium, (f) tetrafluoroborate, (g) hexafluorophosphate, (h) triflate, (i) bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, (j) bis(fluorosulfonyl)amide.

**Figure 2** (Color online)  $[C_3C_1pyrr][FSA]$ イオン液体の真空乾燥による含水量の変化.

**Figure 3** イオン液体のイオン伝導率測定に用いるセルの一例.

**Figure 4** 典型的なイオン液体に関するワルデンプロット（縦軸にモルイオン伝導率、横軸に粘性率の逆数）((a)  $[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$ , (b)  $[C_4C_1im][(FH)_{2.3}F]$ , (c)  $[C_2C_1im][BF_4]$ , (d)  $[C_2C_1im][SO_3CF_3]$ , (e)  $[C_2C_1im][N(SO_2CF_3)_2]$ , (f)  $[C_2C_1im][N(SO_2F)_2]$ , (g)  $[C_4C_1im][BF_4]$ , (h)  $[C_4C_1im][PF_6]$ , (i)  $[C_4C_1im][SO_3CF_3]$ , (j)  $[C_4C_1im][N(SO_2CF_3)_2]$ , (k)  $[C_4C_1pyrr][N(SO_2CF_3)_2]$ , (l)  $[P_{2225}][N(SO_2CF_3)_2]$ , (m)  $[C_4pyr][N(SO_2CF_3)_2]$  ( $C_2C_1im^+$  = 1-ethyl-3-methylimidazolium,  $C_4C_1im^+$  = 1-butyl-3-methylimidazolium,  $C_4C_1pyrr^+$  = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium,  $P_{2225}^+$  = triethylpentylphosphonium,  $C_4pyr^+$  = *N*-butylpyridinium)).



**Figure 5** (a)  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ 中に浸漬したグラッシーカーボンディスク電極のサイクリックボルタモグラム。スキャンレート：  $50\text{mV s}^{-1}$ 。 (b)含水量を変化させた $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ 中(含水量 <20 ppm, 780 ppm, 18000 ppm)に浸漬した白金電極のサイクリックボルタモグラム。スキャンレート：  $5\text{ mV s}^{-1}$ 。 含水量 18000 ppm のデータは空気中で測定しており、酸素還元の影響もある。

**Figure 6**  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  基準の電位と  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  基準の電位の関係を表す模式図。  
 $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  基準で測定されたボルタモグラムの電位は、同じイオン液体中において測定された  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  の式量酸化還元電位を基準として、全体の電位をずらすことで  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  基準の電位で表すことができる。電位窓のカソードリミット( $E_{\text{c-limit}}$ )とアノードリミット( $E_{\text{a-limit}}$ )が二つの基準電位によって変化していることに注意していただきたい。

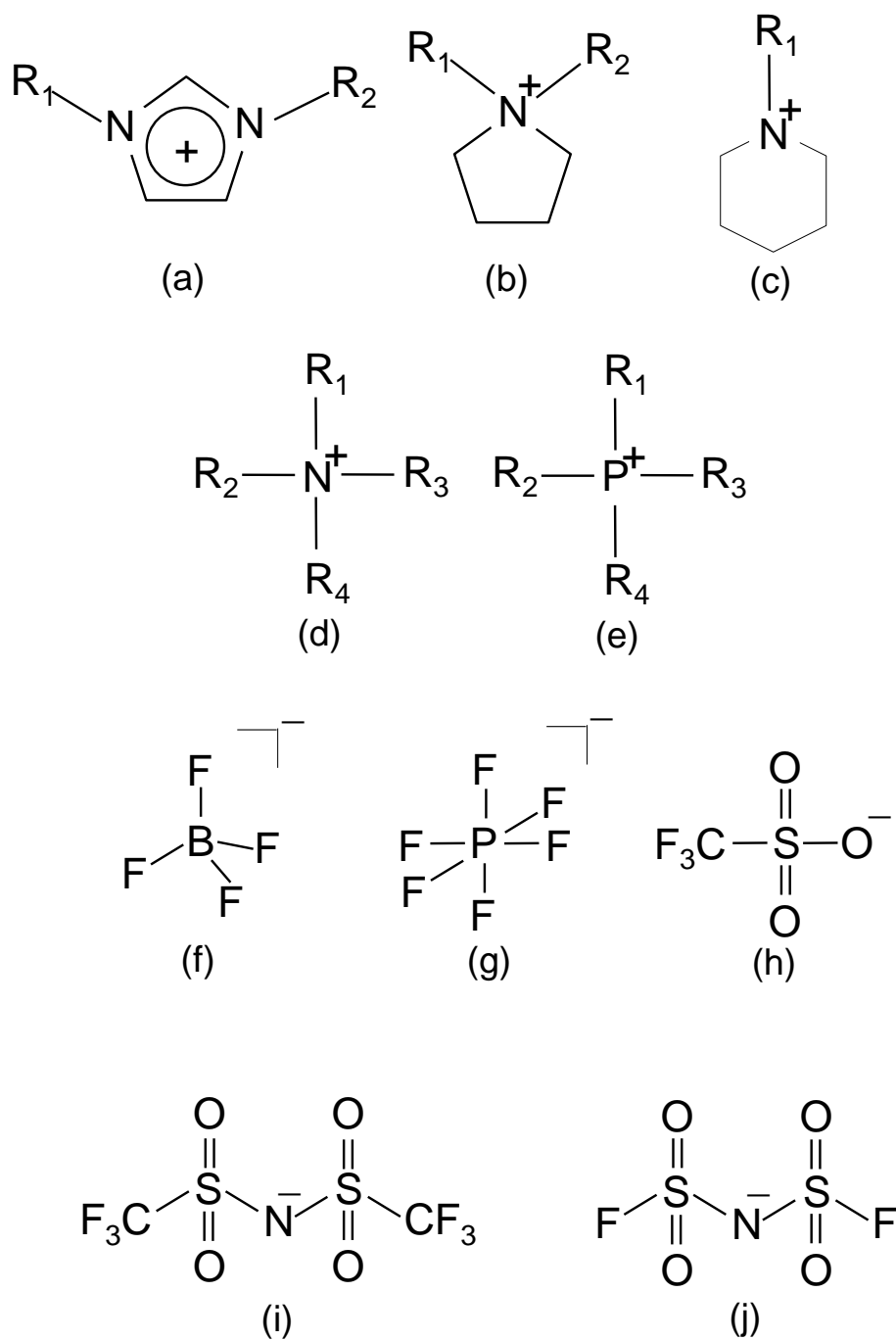


Figure 1

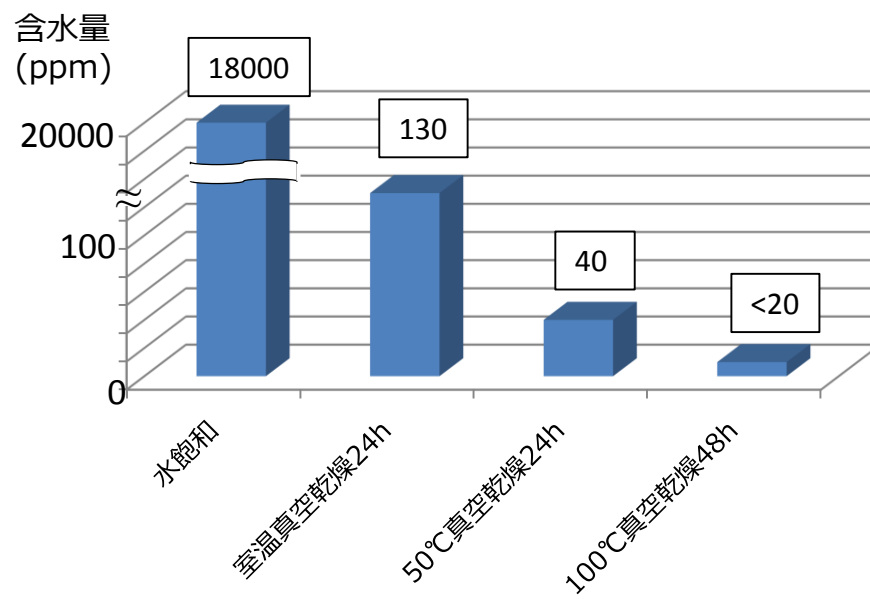


Figure 2

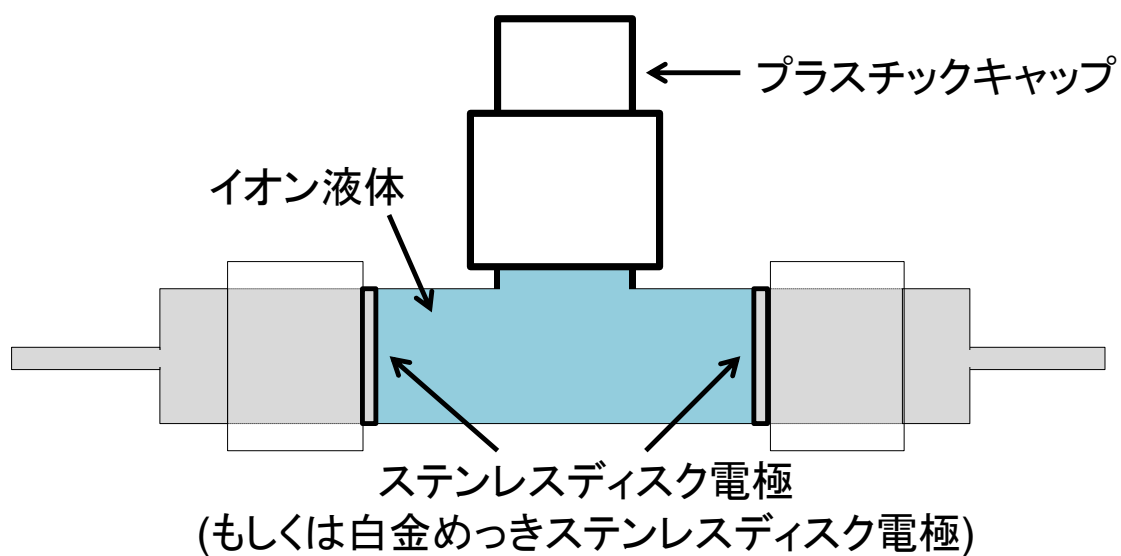


Figure 3

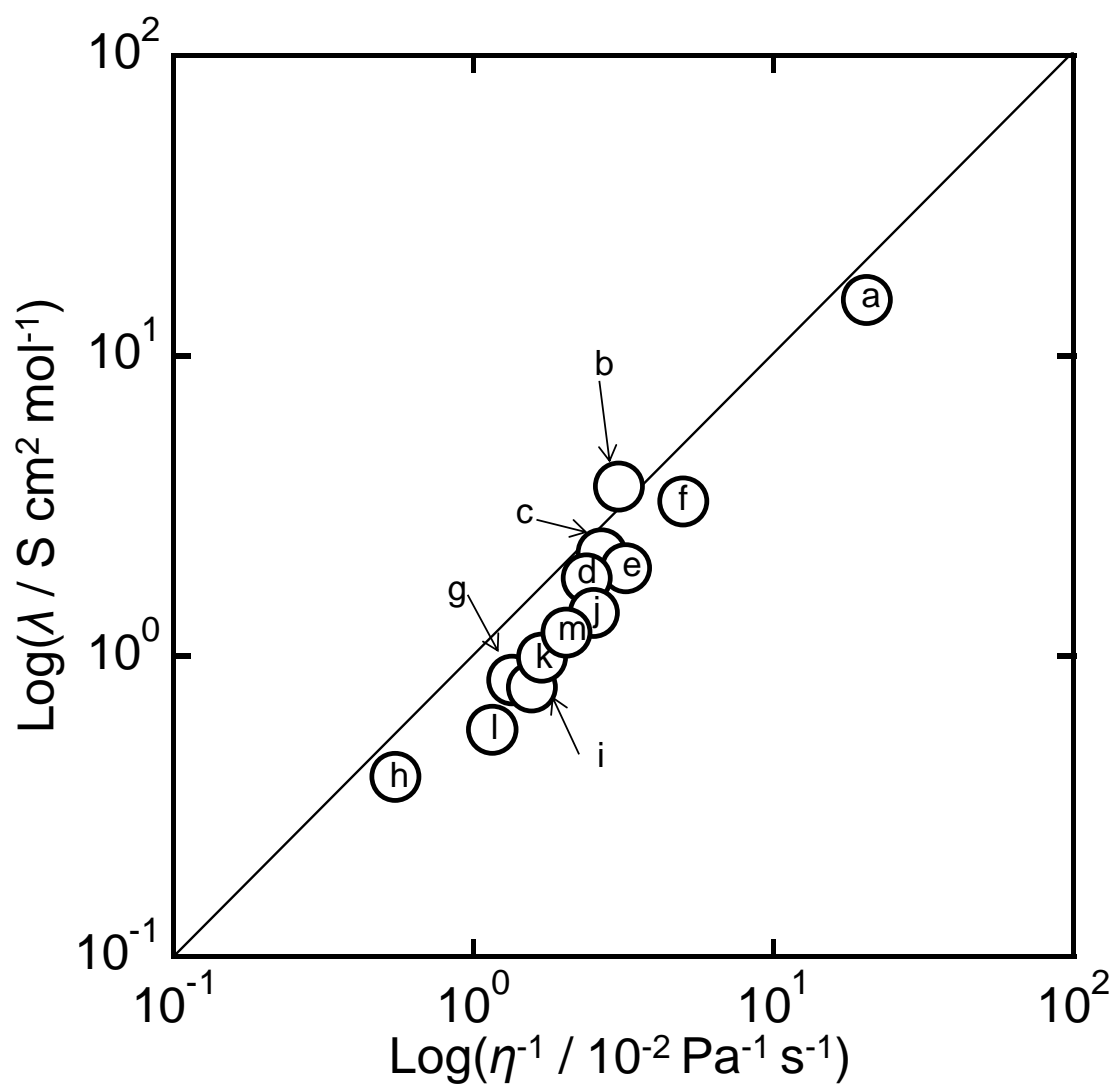


Figure 4

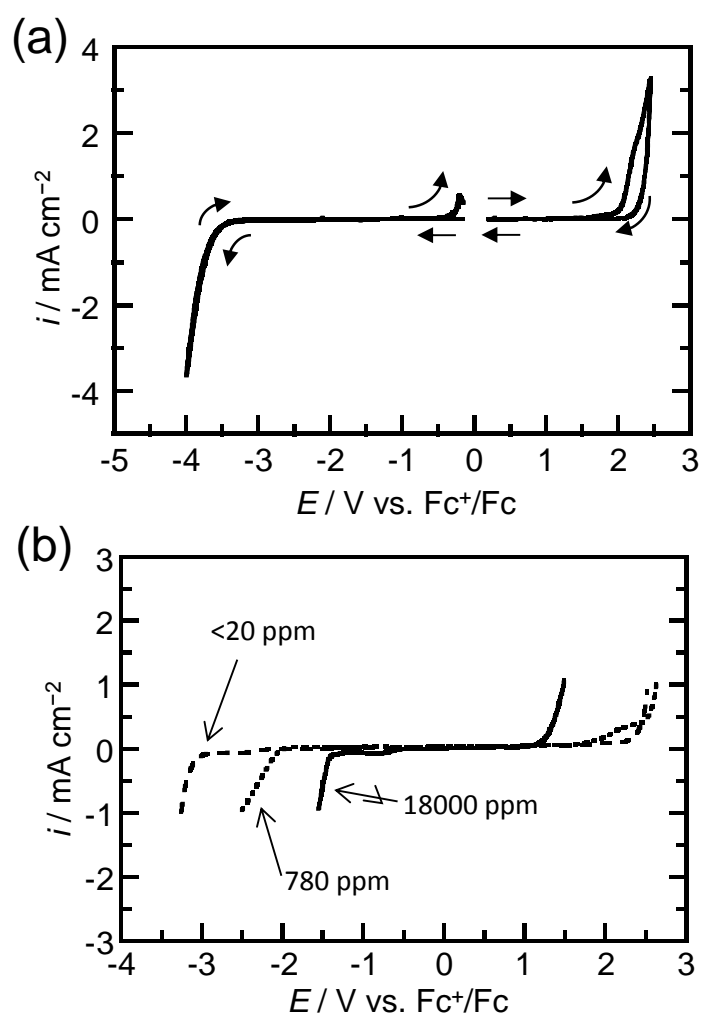


Figure 5

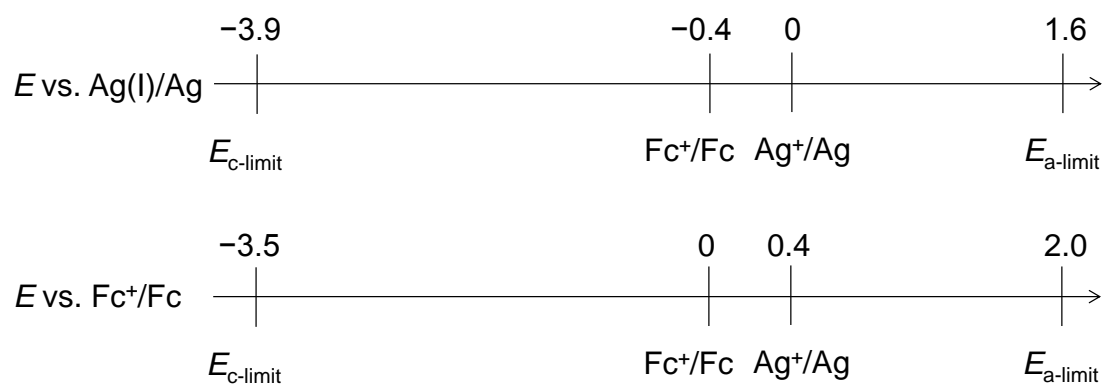


Figure 6